

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 30 日 (30.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/62864 A1

(51) 国際特許分類: C09D 201/00, 183/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05869

(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 30 日 (30.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-49116 2000 年 2 月 25 日 (25.02.2000) JP
特願2000-199907 2000 年 6 月 30 日 (30.06.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒661-0964 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo (JP).

Toshihiro) [JP/JP]. 中井一寿 (NAKAI, Kazuhisa) [JP/JP]. 埜村峰之 (NOMURA, Mineyuki) [JP/JP]. 久津間秀一 (KUTSUMA, Hidekazu) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 片桐光治 (KATAGIRI, Mitsuji); 〒107-0052 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 嘉瀬井一彦 (KASEI, Kazuhiko) [JP/JP]. 浜村寿弘 (HAMAMURA,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料組成物

(57) Abstract: A coating composition which is obtained by compounding a coating composition with (A) an organosilicate and/or a condensate thereof and (B) an acidic surfactant or boric acid compound, the amount of the ingredient (A) being 0.1 to 50 parts by weight per 100 parts by weight on a solid basis of the resin in the composition and the amount of the ingredient (B) being 0.1 to 50 parts by weight per 100 parts by weight on a solid basis of the ingredient (A).

(57) 要約:

本発明は、塗料組成物に、(A) オルガノシリケート及び/又はその縮合物を、塗料組成物中の樹脂固形分100重量部当たり0.1~50重量部、及び(B) 酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を、(A)の固形分100重量部当たり0.1~50重量部配合してなる塗料組成物に関する。

WO 01/62864 A1

明 細 書

塗 料 組 成 物

技術分野

本発明は、塗装後の早い時期から低汚染性を発現し得る塗膜を形成する塗料組成物に関する。

背景技術

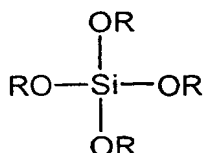
従来より、屋外の基材（例えば建築物、表示物、ガードフェンス、機械、車輛など）には、装飾又は保護を目的として耐候性に優れた屋外用塗料が塗装されている。しかしこれまでの塗料では、得られる塗装物表面が暴露中に排気ガスや砂塵、鉄粉、雨、太陽光線などの影響によって汚れやすくなり塗膜外観が悪くなるという欠点があった。

これに対し本出願人は、塗料組成物にオルガノシリケート及び／又はその縮合物を配合して、自浄性を有し汚れにくい塗膜を形成することを提案した（国際公開WO94/06870号公報）。しかしながら、塗装時や塗装直後の天候によって、塗膜中のオルガノシリケートの加水分解がスムーズに進行せずに、自浄性が発現するまで汚れやすいという不具合があった。初期の汚れは経時でなくなるものの、顧客からのクレームとなりやすく、塗装直後の早い時期から自浄性を発揮することが望まれていた。

発明の開示

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、オルガノシリケート及び／又はその縮合物及び酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を特定量配合してなる塗料組成物が、塗装後の早い時期から低汚染性を発現し得る塗膜を形成でき、その塗膜は下地面との層間付着性にも優れることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、塗料組成物に、（A）下記一般式



(式中、Rは同一もしくは異なって水素原子又は炭素数1～7の1価の炭化水素基を示す)

で表されるオルガノシリケート及び／又はその縮合物を、塗料組成物中の樹脂固形分100重量部当たり0.1～50重量部、及び(B)酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を、(A)の固形分100重量部当たり0.1～50重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、耐雨筋汚れ性試験に用いた試験板の形状の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

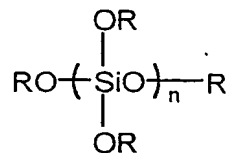
本発明で使用されるオルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)は、上記式で表されるものであり、式中のRとしては、例えばアルキル基、アリール基等が例示される。

Rがアルキル基の場合、直鎖状又は分岐状のいずれのタイプであってもよく、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、i-ヘキシルなどが挙げられ、中でも炭素数1～4の低級アルキル基が好適である。またRがアリール基の場合、単環及び多環のいずれのタイプののものであってもよく、例えばフェニル、トルイル、キシリルなどが挙げられ、中でもフェニル基が好適である。

上記オルガノシリケートの具体例としては、例えばテトラヒドロキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

上記オルガノシリケートの縮合物としては、前記一般式で表されるオルガノシリケート同士の分岐状もしくは直鎖状の縮合物であって、縮合度が2～100の

ものが好ましく、具体的には式：



(式中、Rは前記と同様の意味を示し、nは2～100整数を示す)

で表される縮合物が好ましい。nは100を越えると耐汚染性の効果が小さくなるので好ましくない。該オルガノシリケートの縮合物としては、Rが炭素数1～4の低級アルキル基であって縮合度が2～15のものが特に好ましい。

本発明では、特に、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)を有機溶剤系塗料に配合する場合には、その一般式中のRとしてエチル基とメチル基が混在するものが該(A)成分の塗膜表面への浮き上がりやすさや加水分解性の点から好適であり、その混在比は、エチル基／メチル基＝1／99～99／1、好ましくは30／70～70／30、さらに好ましくは40／60～60／40の範囲内が好適である。この混合比よりエチル基が少なくなると(A)成分が塗膜表面へ浮き上がりにくくなり、メチル基が少なくなると加水分解の進行が遅くなるので好ましくない。

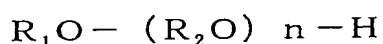
また本発明では、加水分解反応を促進させる点から、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)にメルカプト化合物やホウ酸化合物を反応させた変性オルガノシリケートとして配合してもよい。一方、オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)に炭素数8以上のアルキル基を導入する変性は、後述の溶解性パラメーター値を下げるのには有効であるが、この長鎖アルキル部分が塗膜表面に配向することになって加水分解が遅くなり、結果として早期に低汚染性を発現し得る塗膜が形成できないので好ましくない。

上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)は、また、これが配合される塗料組成物中に含まれる樹脂より低い溶解性パラメーター値(以下、「SP値」と略称することがある)を有するものとなるよう選択される。該オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)のSP値が、該塗料組成物中の樹脂のSP

値より高くなると塗膜表面にオルガノシリケート及び／又はその縮合物（A）が配向しにくくなり、耐汚染性が低下するので好ましくない。また該オルガノシリケート及び／又はその縮合物（A）と塗料組成物中の樹脂とのSP値の差は、0.01以上、好ましくは0.1以上が望ましい。

一方、本発明では、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物（A）を水性塗料に配合する場合には、該オルガノシリケート及び／又はその縮合物に、ポリアルキレングリコール系化合物を反応させた変性オルガノシリケートとして配合してもよい。

該変性オルガノシリケートは、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物中のアルコキシシリル基にポリアルキレングリコール系化合物を一部反応させたものであり、該ポリアルキレングリコール系化合物は、一般式



（式中、 R_1 は水素原子、アルキル基又はアリール基、 R_2 は、炭素数2～4のアルキレン基、 n は2～60を示す）で表されるものであり、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール；メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリブチレングリコールなどのアルコキシポリアルキレングリコール；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられ、特にポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルが好適である。

上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物とポリアルキレングリコール系化合物との反応は、加熱により脱アルコール反応させることで行われる。この際、反応を促進させるために、触媒を添加してもよい。該触媒としては、アルコキシシリル基とアルコールとの交換反応を促進するものであれば特に制限なく使用でき、例えばブチル錫トリオクトエート、ジブチル錫ジラウレートなどの有機錫化合物、金属アルコキシド類、ルイス酸類、有機プロトン酸類、無機プロトン酸類などが挙げられる。

上記変性オルガノシリケートは上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物

(A) のアルコキシシリル基 1 モルに対して、ポリアルキレングリコール系化合物を 0.001~0.5 モル、好ましくは 0.01~0.2 モル反応させて得られる。該モル量が 0.001 モル未満では、水性塗料への混入が難しくなり、0.5 モルを超えるとオルガノシリケートの加水分解が低下し耐汚染性が劣ることになるので望ましくない。

本発明では、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物 (A) を、塗料組成物中の樹脂固形分 100 重量部当たり 0.1~50 重量部、好ましくは 1~20 重量部配合する。該配合量が 0.1 重量部未満では塗膜の耐汚染性が劣り、50 重量部を越えると塗膜が堅くなり、ワレ、光沢低下などの欠陥を生じる恐れがあるので好ましくない。

本発明において酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物 (B) は、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物 (A) の加水分解を促進させる作用を有するものであり、特に制限なく従来公知のもので、界面活性剤 (B-1) としては、例えばリン酸エステル塩系、スルホン酸塩系、硫酸エステル塩系、カルボン酸塩系などの界面活性剤が挙げられ、ホウ酸系化合物 (B-2) としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸トリアルキルなどが挙げられる。

上記リン酸エステル塩系の界面活性剤 (B-1) としては、例えばポリオキシエチレンリン酸エステル、アルキルリン酸エステル塩などが挙げられる。スルホン酸塩系の界面活性剤としては、例えばラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキル又はアルキルベンゼンスルホン酸塩；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルナフタレンスルホン酸塩；アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩などが挙げられる。また、硫酸エステル塩系の界面活性剤としては、例えばアルキル又はアルキルベンゼン硫酸塩、(ポリ)オキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられ、カルボン酸塩系の界面活性剤としては、例えばアルキルスルホコハク酸塩などが挙げられる。これら界面活性剤のうち、リン酸エステル塩系の界面活性剤が好適である。

上記ホウ酸系化合物 (B-2) であるホウ酸トリアルキルとしては、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチルなどが挙げられる。

また本発明では、前記オルガノシリケート及び／又はその縮合物（A）とホウ酸系化合物（B-2）とを縮合させた形で配合してもよい。該ホウ酸変性のオルガノシリケートやその縮合物は、例えば特開平1-69634号公報に示されているように、前記オルガノシリケート及び／又はその縮合物（A）であるテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン及びこれらの縮合物などに、オルトホウ酸やメタホウ酸をアルコール溶剤の存在下で加熱反応せしめてなるものである。

本発明では上記界面活性剤あるいはホウ酸系化合物（B）を、オルガノシリケート及び／又はその縮合物（A）固形分100重量部当たり0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部配合する。該配合量0.1未満では、塗装初期からの親水性を発現しにくくなり、一方50重量部を越えると、使用時期が短くなったり、光沢低下などを生じるので好ましくない。

本発明において、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物（A）及び界面活性剤あるいはホウ酸化合物（B）が配合される塗料組成物は、有機溶剤系、水系、粉体など各形態のものが包含される。

有機溶剤系塗料としては、反応硬化形、非架橋形のいずれであってもよく、反応硬化形塗料は、これ自体反応硬化して架橋塗膜構造を形成することができる硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解もしくは分散してなるものであり、例えばフッ素系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、シリコーン系樹脂などの水酸基含有樹脂を基体樹脂として、これとポリイソシアネート、アミノ樹脂などの架橋剤からなる硬化性樹脂組成物を含む塗料が挙げられる。またシラノール基及び／又は加水分解性シリル基、水酸基及びエポキシ基を必須官能基成分として含有する樹脂又は樹脂混合物を基体樹脂とし、これに硬化触媒を配合してなる硬化性樹脂組成物を含む塗料も挙げられる。さらに非架橋形塗料は、常温もしくは加熱により有機溶剤が揮発することによって塗膜を形成する溶液形もしくは分散形の塗料組成物であり、例えばセルロース誘導体系塗料、アクリル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、塩化ビニル樹脂系塗料、フッ素樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、酢酸ビニル樹脂系塗料、スチレン-ブタジエン樹脂系塗料等が挙げられる。

水系塗料としては、架橋形、非架橋形のいずれであってもよく、従来公知の水分散性樹脂や水溶性樹脂を含む塗料が使用でき、該水分散性樹脂や水溶性樹脂としては、例えば特開平4-249587号、特開平7-11193号公報に開示されているようなカルボニル基とヒドラジト基による架橋系や特開平10-219190号公報に開示されているような水酸基とイソシアネート基による架橋系であるアクリル樹脂エマルションやアクリルウレタン樹脂エマルションと架橋剤との組合せ、さらにはこれら以外のアクリル樹脂エマルション、酢酸ビニルエマルション、酢酸ビニル-アクリル樹脂エマルション、エチレン-酢酸ビニルエマルション、シリコンアクリルエマルション、エポキシ樹脂エマルション、アルキド樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、ポリウレタンエマルション、水溶性アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、天然もしくは合成ゴムラテックス等が挙げられる。

本発明の塗料組成物には、さらに必要に応じて着色剤、充填剤、流動調整剤、消泡剤、可塑剤、硬化触媒、紫外線吸収剤などの塗料用添加剤を配合してもよい。

本発明の塗料組成物は、各種素材面及びその塗装面上に適用可能で、その塗装は、ハケ塗り、スプレー塗り、ローラー塗り、各種コーター塗装等の一般的な方法により行なうことができる。塗布量は、乾燥膜厚で2~100 μ m、好ましくは10~40 μ mの範囲内が好適である。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。尚、以下「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

実施例1~7及び比較例1~14

表1に示す各市販塗料に、オルガノシリケート及び／又はその縮合物、酸性界面活性剤又はホウ酸化合物を表1記載の配合（塗料樹脂固形分に対する使用量）で、混合・攪拌して各塗料を作成した。尚、表1における（注1）~（注11）は下記の通りである。

（注1）「アレスタン」：関西ペイント社製、溶剤型アクリルウレタン樹脂塗料、使用樹脂のSP値9.24

（注2）「アレスアクアレタン」：関西ペイント社製、架橋型水性アクリルウレ

タン樹脂塗料

(注3) 「ES48」：コルコート社製、エチルシリケートの低縮合物、SP値8.84

(注4) 変性オルガノシリケート：攪拌機、温度計、環流管、窒素導入管、水分離器を備えた反応容器に、「エチルシリケート48」（多摩化学社製）500g、「Newcol 568」（日本乳化剤社製、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）324.5g、「Scat24」（三共有機合成社製）0.082gを仕込み、窒素雰囲気中で攪拌しながら120℃に昇温し、その後4時間かけて160℃に昇温し同温度で1時間保持した。その際に蒸発するエタノール等が水分離器にて25g留去されて変性オルガノシリケート800gを得た。

(注5) ホウ酸変性エチルシリケート：反応容器に、「エチルシリケート40」（多摩化学社製）744g、オルトホウ酸62g、およびエチルアルコール178gを加え、これを環流下で2時間加熱し反応させた。その後、脱溶剂量が316gになるまで脱溶剤しながら縮合反応を1時間行ない、不揮発分80%ホウ酸変性エチルシリケートを得た。

(注6) ホウ酸トリエチル：東京化成工業社製試薬品

(注7) 「プライサーフA-212E」：第一工業製薬社製、酸性リン酸エステル

(注8) 「EMS-485」：コルコート社製、エチル／メチルシリケートの低縮合物、エチル／メチル=50／50、SP値8.75

(注9) 「X40-2638」：信越化学社製、長鎖（炭素数10）アルキル変性エチル／メチルシリケートの低縮合物、SP値7.79

(注10) 「X41-1805」：信越化学社製、メルカプト変性エチル／メチルシリケートの低縮合物、SP値8.26

(注11) 変性オルガノシリケート：攪拌機、温度計、環流管、窒素導入管、水分離器を備えた反応容器に、「ES-48」（コルコート社製、エチルシリケート）500g、n-オクタノール（炭素数8）345g、「Scat24」（三共有機合成社製）0.082gを仕込み、窒素雰囲気中で攪拌しながら120℃に昇温し、その後4時間かけて160℃に昇温し同温度で1時間保持し、長鎖アルコ

ール変性オルガノシリケートを得た。この変性オルガノシリケートの S P 値は 8.26 であった。

性能評価試験

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 14（表 1）について、塗膜性能評価試験を下記の通り行ない、それらの結果をそれぞれ表 2 に示す。

試験板の作成：

リン酸亜鉛処理した鋼板（0.8 mm 厚）に、「エスコ」（関西ペイント社製、エポキシ樹脂系錆止め塗料）をそれぞれ乾燥膜厚が $50 \mu\text{m}$ になるように塗装し 1 日乾燥後、「エポマリン中塗り」（関西ペイント社製、エポキシ樹脂系中塗り塗料）を乾燥膜厚が $30 \mu\text{m}$ になるように塗装し 1 日乾燥して試験板を作成した。尚、耐雨筋汚れ性試験には図 1 の形状にした試験板を用いた。

（＊１）親水性：試験板に、実施例及び比較例の各塗料を乾燥膜厚で約 $20 \mu\text{m}$ になるように塗装し、 $20^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ の条件で 7 日間乾燥して試験塗板を得た。これをサンシャイン・カーボンアーク・ウエザメーターに 40 時間供した後、塗膜面の水接触角（ $^\circ$ ）を測定した。

（＊２）耐雨筋汚れ性：図 1 の形状にした試験板上に、上記（＊１）と同様に実施例及び比較例の各塗料を塗装して試験塗板とした後、これを東京都大田区において北面に図 1 の状態で 3 か月間屋外暴露し、試験塗板の垂直部の雨筋汚れを観察した。

◎：雨筋は認められない

○：雨筋がやや認められる

△：雨筋は認められないが全面に汚れが認められる

×：雨筋も見られ、全面に汚れも認められる

（＊３）セルフリコート性：試験板に、実施例及び比較例の各塗料を乾燥膜厚で約 $20 \mu\text{m}$ になるように塗装し、 $20^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ の条件で 7 日間乾燥した後、さらに各塗料を乾燥膜厚で約 $20 \mu\text{m}$ になるように再塗装し、 $20^\circ\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ の条件で 7 日間乾燥して試験塗板を得た。これを 48 時間完全没水させ、引き上げて 2 時間後にクロスカットを入れセロテープを密着させ直ぐに剥がしたときの塗膜面を観察した。

○：剥離は認められない

△：部分的に剥離が認められる

×：全体に剥離が認められる

(＊４) 光沢：試験板に、実施例及び比較例の各塗料を乾燥膜厚で約 $20\ \mu\text{m}$ になるように塗装し、 $20^{\circ}\text{C} \cdot 65\% \text{RH}$ の条件で 7 日間乾燥して試験塗板を得た。これら塗膜面の光沢を目視観察した。○は良好、×はツヤ引けしている、を夫々示す。

表 2

	実 施 例							比 較 例													
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
親水性 (水接触角)	34	58	40	65	39	46	49	64	52	41	81	71	65	79	74	85	80	69	77	76	80
耐雨筋汚れ性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	○	○	○	×	×	×	○	△	△	×
セルフリコート性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	○	△	○	○	△	×	×	△	△	△	○
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○

発明の効果

本発明の塗料組成物によれば、オルガノシリケート及び／又はその縮合物及び酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を特定量配合してなる塗料組成物を使用することにより、塗装後の早い時期から低汚染性を発現し得る塗膜を形成でき、その塗膜は下地面との層間付着性にも優れるものである。

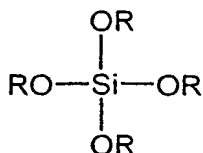
特に有機溶剤系の塗料組成物に、該組成物中に含まれる樹脂よりも低いS P値を有するオルガノシリケート及び／又はその縮合物と、酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を特定量配合することによって、塗膜表面に該オルガノシリケート及び／又はその縮合物を配向させるとともに、これらの加水分解を促進させることができ、早期に塗膜表面の親水化を発現せしめることが可能となる。従って本発明の塗料組成物によれば、塗装後の早い時期から低汚染性を発現し得る塗膜を形成でき、その塗膜は下地面との層間付着性にも優れるものである。

産業上の利用可能性

本発明の塗料組成物は、建築物などの屋外の基材に塗装する屋外用塗料として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 塗料組成物に、(A) 下記一般式



(式中、Rは同一もしくは異なって水素原子又は炭素数1～7の1価の炭化水素基を示す)

で表されるオルガノシリケート及び／又はその縮合物を、塗料組成物中の樹脂固形分100重量部当たり0.1～50重量部、及び(B)酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を、(A)の固形分100重量部当たり0.1～50重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物。

2. オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)が、塗料組成物中に含まれる樹脂より低い溶解性パラメーター値を有する請求項1記載の塗料組成物。

3. オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)が、上記一般式中のRとしてエチル基とメチル基が混在するものである請求項2記載の塗料組成物。

4. オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)が、メルカプト化合物またはホウ酸化合物との反応により変性されている請求項3記載の塗料組成物。

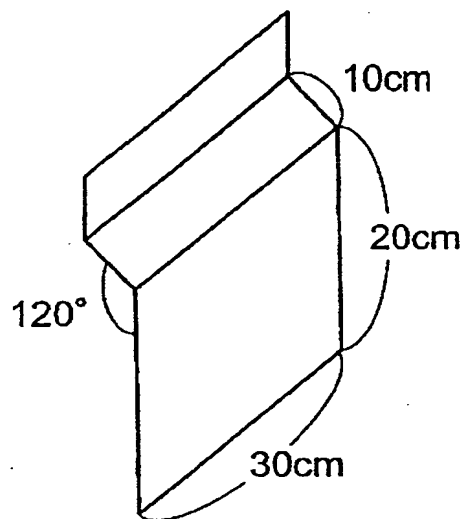
5. オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)に、ポリアルキレングリコール系化合物を反応させて変性オルガノシリケートとして配合してなる請求項1記載の塗料組成物。

6. オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)とホウ酸系化合物(B)とを縮合させた形で配合してなる請求項1記載の塗料組成物。

7. 界面活性剤(B)が、リン酸エステル塩系である請求項1記載の塗料組成物。

8. ホウ酸系化合物(B)が、ホウ酸トリアルキルである請求項1記載の塗料組成物。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09D 201/00, 183/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D 201/00, 183/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 10-195381, A (Daihachi Chemical Industry Co., LTD.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims (Family: none)	1-3, 8 4, 6
X	JP, 9-31401, A (SK Kaken Co., Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims (Family: none)	1-3, 5-7
X	JP, 6-145453, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), Claims (Family: none)	1-3, 7
X	JP, 10-212446, A (Mitsubishi Chemical Corporation et al.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims (Family: none)	1-3, 7
X	JP, 52-63832, A (Taki Chem. Co., Ltd.), 26 May, 1977 (26.05.77), Claims (Family: none)	1-3, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2000 (22.11.00)

Date of mailing of the international search report
05 December, 2000 (05.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 64-69634, A (KANSAI PAINT CO., LTD.), 15 March, 1989 (15.03.89), Claims (Family: none)	4, 6
A	WO, 94/06870, A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.), 03 March, 1994 (03.03.94), Claims & GB, 2277095, A & JP, 6-506632, A & DE, 4394591, T1 & US, 5635572, A & JP, 10-72569, A & US, 5855960, A	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05869

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D 201/00, 183/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D 201/00, 183/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 10-195381, A (大八化学工業株式会社), 28. 7月. 1998 (28. 07. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 8 4, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 00

国際調査報告の発送日

05.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広 印

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-31401, A (エスケー化研株式会社), 4. 2月. 1997 (04. 02. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
X	J P, 6-145453, A (鐘淵化学工業株式会社), 24. 5月. 1994 (24. 05. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7
X	J P, 10-212446, A (三菱化学株式会社 外1名), 11. 8月. 1998 (11. 08. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7
X	J P, 52-63832, A (多木化学株式会社), 26. 5月. 1977 (26. 05. 77), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7
Y	J P, 64-69634, A (関西ペイント株式会社), 15. 3月. 1989 (15. 03. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4, 6
A	WO, 94/06870, A1 (関西ペイント株式会社), 3. 3月. 1994 (03. 03. 94), 請求の範囲 &GB, 2277095, A &J P, 6-506632, A &DE, 4394591, T1 &US, 5635572, A &J P, 10-72569, A &US, 5855960, A	1-8